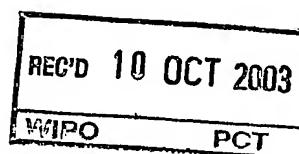


20.08.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 8月20日

出願番号
Application Number: 特願2002-238714

[ST. 10/C]: [JP2002-238714]

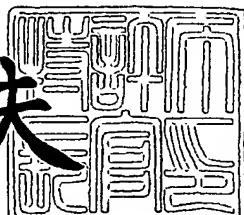
出願人
Applicant(s): 協和油化株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 H14-138YT3

【提出日】 平成14年 8月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 41/05

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県船橋市本中山3丁目22-7

【氏名】 山岡 亜夫

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和油化株式会社
四日市研究所内

【氏名】 伊東 克浩

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和油化株式会社
四日市研究所内

【氏名】 岩崎 剛

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和油化株式会社
四日市研究所内

【氏名】 清水 幾夫

【特許出願人】

【識別番号】 000162607

【氏名又は名称】 協和油化株式会社

【代表者】 張 將司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008419

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

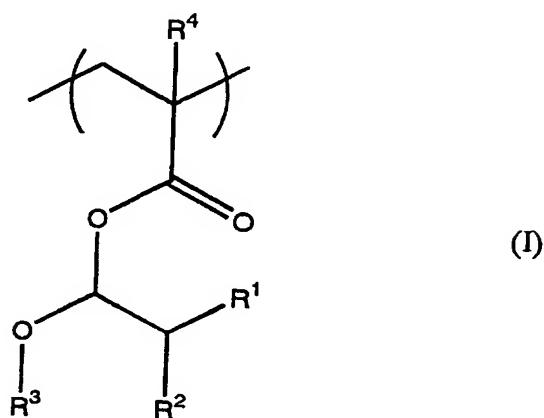
【書類名】 明細書

【発明の名称】 可視光感光性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 一般式 (I)

【化1】



(式中、R¹、R²およびR³は、同一または異なって、置換もしくは非置換のアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表すか、R¹とR²が、隣接する炭素原子と一緒にになってシクロアルキルを形成し、R⁴は低級アルキルを表す) で表される構造の繰り返し単位を有する重合体、(b) 可視光照射により酸を発生する化合物、および(c) 増感色素を含有する可視光感光性組成物。

【請求項 2】 一般式 (I) で表される構造の繰り返し単位を有する重合体の数平均分子量が、1000～100000である請求項1記載の可視光感光性組成物。

【請求項 3】 可視光照射により酸を発生する化合物を、一般式 (I) で表される構造の繰り返し単位を有する重合体100重量部に対して、0.1～40重量部含有する請求項1または2に記載の可視光感光性組成物。

【請求項 4】 増感色素を、一般式 (I) で表される構造の繰り返し単位を有する重合体100重量部に対して、0.1～10重量部含有する請求項1～3のいずれかに記載の可視光感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】**【発明が属する技術分野】**

本発明は、電子回路形成材料、平版印刷材料、液晶ディスプレイまたはプラスマディスプレイ等のカラー表示ディスプレイ用フィルターの製造等に有用な可視光感光性組成物に関する。

【0002】**【従来の技術】**

近年、電子回路パターン形成において、ポジ型フォトレジストが広く使用されている。これらの用途に使用されるポジ型フォトレジストとしては、アルカリ可溶性樹脂であるノボラック樹脂と感光剤としてナフトキノンジアジド化合物とを含む組成物が用いられている。このような組成物は、ナフトキノンジアジド化合物がアルカリ可溶性ノボラック樹脂の溶解度を下げる働きをしており、紫外線の照射によりナフトキノンジアジド化合物が分解し、インデンカルボン酸へと変換されることにより溶解抑制能を失い、ノボラック樹脂のアルカリ溶解性が再生されることを利用したものである。しかし、このナフトキノンジアジド化合物を用いたフォトレジスト組成物は、可視光に対する反応性に乏しく、微細なパターンを形成する場合には、十分な解像度が得られないという問題があった。

【0003】

また、特開平6-295064号公報、特開平7-146552号公報、特開平11-153858号公報および特開平11-174680号公報には、光照射により酸を発生させる化合物、多官能ビニルエーテル化合物に由来する基を有する化合物等を含む感光性組成物が開示されているが、該組成物は、拡散律速による加熱架橋効率の低下に起因する歩留まりの低下、および該組成物の貯蔵安定性が悪いという問題点を有していた。

【0004】

一方、平版印刷の分野においても、近年、従来の紫外光を用いたシステムに代わり、可視光域のレーザーまたは赤外域のレーザーを用いたダイレクト製版可能な平版印刷材料への関心が高まっている。特開平7-186562号公報およびWO02/11996では、赤外線レーザーを用いたフォトサーマル型のポジ型

製版材料が開示されているが、いずれも光源が長波長のレーザーであるため、高解像度化の観点から問題があった。

【0005】

現在、前記のような用途において使用されている高出力で安定なレーザーとしては、可視光域に出力波長を有するものが多く用いられ、例えば、波長488 nmおよび514.5 nmに発振線を有するアルゴンイオンレーザー、第二高調波として532 nmに輝線を有するYAGレーザー等が用いられている。そのため、これらの波長に対して高感度な化合物が望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、電子回路形成材料、平版印刷材料等として有用な、可視光に対し高い感度を有する感光性組成物を提供することにある。

【0007】

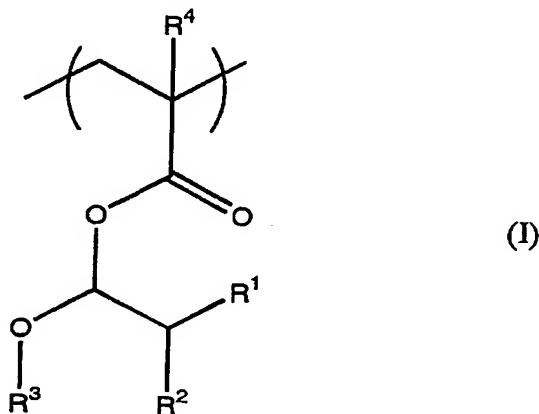
【課題を解決するための手段】

本発明は、以下の(1)～(4)を提供する。

(1) (a) 一般式(I)

【0008】

【化2】



【0009】

(式中、R¹、R²およびR³は、同一または異なって、置換もしくは非置換のアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキル

を表すか、R¹とR²が、隣接する炭素原子と一緒にになってシクロアルキルを形成し、R⁴は低級アルキルを表す)で表される構造の繰り返し単位を有する重合体、(b)可視光照射により酸を発生する化合物、および(c)増感色素を含有する可視光感光性組成物。

(2)一般式(I)で表される構造の繰り返し単位を有する重合体の数平均分子量が、1000～100000である(1)記載の可視光感光性組成物。

(3)可視光照射により酸を発生する化合物を、一般式(I)で表される構造の繰り返し単位を有する重合体100重量部に対して、0.1～40重量部含有する(1)または(2)に記載の可視光感光性組成物。

(4)増感色素を、一般式(I)で表される構造の繰り返し単位を有する重合体100重量部に対して、0.1～10重量部含有する(1)～(3)のいずれかに記載の可視光感光性組成物。

【0010】

【発明の実施の形態】

一般式(I)中の各基の定義において、アルキルは、例えば、直鎖または分枝状の炭素数1～18のアルキルを表し、具体的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、オクタデシル等があげられるが、中でも、炭素数1～6のアルキルが好ましく、さらには炭素数1～3のアルキルがより好ましい。

【0011】

低級アルキルは、例えば、直鎖または分枝状の炭素数1～8のアルキルを表し、具体的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル等があげられる。

R¹とR²が隣接する炭素原子と一緒にになって形成するシクロアルキルとしては、例えば、炭素数3～8のシクロアルキルがあげられ、具体的には、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル等があげられる。

【0012】

アリールとしては、例えば、炭素数6～12のアリールがあげられ、具体的には、フェニル、ナフチル等があげられる。

アラルキルとしては、例えば、炭素数7～15のアラルキルがあげられ、具体的には、ベンジル、フェネチル、ナフチルメチル、ナフチルエチル等があげられる。

置換アルキルにおける置換基としては、例えば、低級アルコキシ、低級アルカノイル、シアノ、ニトロ、ハロゲン、低級アルコキカルボニル等があげられる。低級アルコキシ、低級アルカノイルおよび低級アルコキカルボニルのアルキル部分としては、前記低級アルキルで例示したものと同様のものがあげられる。

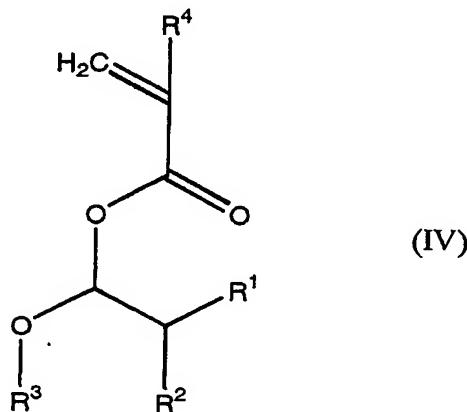
ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素の各原子があげられる。

置換アリールおよび置換アラルキルにおける置換基としては、例えば、低級アルキル、低級アルコキシ、低級アルカノイル、シアノ、ニトロ、ハロゲン、低級アルコキカルボニル等があげられる。ここで、低級アルキル、低級アルコキシ、低級アルカノイル、ハロゲンおよび低級アルコキカルボニルとしては、それぞれ前記と同様のものがあげられる。

一般式(IV)で表される構造の繰り返し単位を有する重合体は、例えば、一般式(IV)

【0013】

【化3】



【0014】

(式中、R¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ前記と同義である)で表される不飽和エステルを、単独でもしくは他の共重合性モノマーと、新高分子実験学2高分子の合成・反応(1)(高分子学会編)1~224頁、1995年6月15日発行等に開示されている方法により、ラジカル重合またはイオン重合させることにより得ることができる。他の共重合性モノマーとしては、スチレン、ヒドロキシスチレン等のビニル系芳香族化合物、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、メサコン酸、マレイン酸、フマル酸等のα, β-不飽和カルボン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル等のα, β-不飽和エステル等があげられる。

【0015】

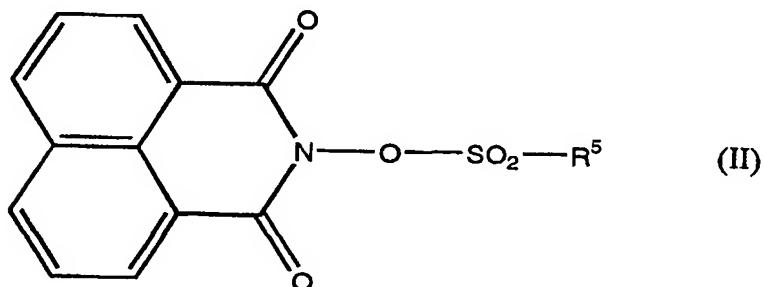
以下、一般式(I)で表される構造の繰り返し単位を有する重合体(I)と表現することもある。

重合体(I)において、数平均分子量が1000~100000であるものが好ましく、5000~50000あるものがより好ましい。

可視光照射により酸を発生する化合物としては、例えば、一般式(II)

【0016】

【化4】



【0017】

(式中、R⁵は、置換もしくは非置換のアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す)で表される化合物等が好ましく使用される。ここで、置換もしくは非置換のアルキル、置換もしくは非置換のアリールおよび置換もしくは非置換のアラルキルとしては前記と同様のものがあげられる。

【0018】

一般式（I I）で表される化合物においては、R⁵が、メチル、トリフルオロメチルまたはp-メチルフェニルである化合物が好ましく、中でもトリフルオロメチルである化合物がより好ましい。

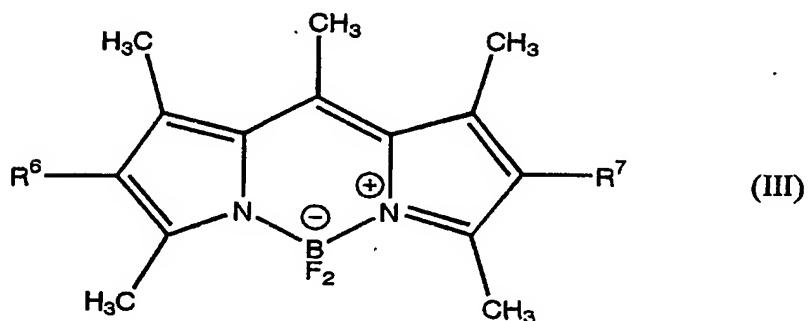
可視光照射により酸を発生する化合物を以下、光酸発生剤と表現することもある。

【0019】

増感色素としては、例えば、一般式（I I I）

【0020】

【化5】



【0021】

(式中、R⁶およびR⁷は、同一または異なって、水素原子または低級アルキルを表す) で表される化合物が好ましく使用される。ここで、低級アルキルとしては、前記と同様のものがあげられる。一般式（I I I）で表される化合物においては、R⁶およびR⁷が同一または異なって、水素原子またはエチルであるものが好ましく使用される。これらの増感色素は、例えば、U S 4 9 1 6 7 1 1号、U S 5 1 8 9 0 2 9号等に記載された方法等により製造することができる。

本発明の可視光感光性組成物は、重合体（I）、光酸発生剤および増感色素を含有するが、各成分の混合方法、順番等は、特に限定されない。

【0022】

光酸発生剤は、重合体（I）100重量部に対して、好ましくは0.1～40重量部、より好ましくは0.2～20重量部、さらに好ましくは0.5～15重

量部の範囲で使用する。

増感色素は、重合体（I）100重量部に対して、好ましくは0.1～10重量部、より好ましくは0.5～10重量部、さらに好ましくは0.5～3重量部の範囲で使用する。

本発明の可視光感光性組成物は、溶媒を含有していてもよく、該溶媒としては、例えば、ヘキサン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン系溶媒等をあげることができる。これらの溶媒は、単独でまたは2種類以上を混合して用いることができ、重合体（I）1重量部に対して、1～100重量部の範囲で用いることが好ましい。

本発明の可視光感光性組成物を使用するパターン形成は、例えば、以下のようにして行うことができる。まず、アルミニウム板、銅板、シリコンウェハー等の基板上に、本発明の可視光感光性組成物を、スピンドルコート、バーコーターまたはスプレーコート等の塗布方法により塗布し、好ましくは80～130℃で1～30分間加熱することにより塗膜の乾燥を行う。その後、基板上の塗膜に対して、ポジ型フォトマスク、縮小投影露光機、直接描画機等を用いて、可視光線を画像選択的に照射する。可視光線としては、例えば、波長488nmおよび514.5nmに発振線を有するアルゴンイオンレーザー、第二高調波として532nmに輝線を有するYAGレーザー等を好ましく用いることができる。

可視光線照射後、好ましくは、50～150℃で、1～30分間加熱し、さらに、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）等のアルカリ溶液で現像を行う。

【0023】

この結果、基板表面に寸法精度が良好で、かつ、高解像度のポジ型パターンが形成される。

このようにして形成されるパターンは、電子回路形成、平版印刷版、液晶ディスプレイまたはプラズマディスプレイ等のカラー表示ディスプレイ用フィルター等に有用である。特に、本発明の可視光感光性組成物は、非常に高感度であり、露光時間の短縮による作業効率の向上、形成パターンの微細化を可能とするもの

である。

【0024】

【実施例】

参考例における重合体の数平均分子量 (M_n) は、以下の条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した。

カラム： TSKgel Super HM-M (2本)、HM-H (1本) [全て東ソー(株)製] を直列に接続した。

カラム保持温度： 40 °C

検出器： RI

展開溶媒： テトラヒドロフラン (流速0.5 ml/分)

標準物質： ポリスチレン

また、感光性組成物の感度は、以下の式により算出した。

$$\text{感度} = I_0 \times 10^{-A} \times t$$

I_0 ：露光強度 (mJ/cm²秒)

A：ステップタブレットの光学密度

t：露光時間 (秒)

【0025】

参考例1：重合体の合成

メタクリル酸1-n-プロポキシ-2-メチルプロピル 8.5 gとメタクリル酸メチル 25.0 gおよび2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) (AMB-N) 1.1 gを、メチルイソブチルケトン 15.0 gに溶解した後、70°Cに加熱したメチルイソブチルケトン 35.0 g中に、2時間かけて滴下した。70°Cで3時間重合させた後、反応液にメチルイソブチルケトン 83.0 gを添加し、室温まで冷却した。得られた反応液を、メタノール 3 Lに、室温で滴下して重合体を析出させ、ろ過することにより、重合体 20.8 g (数平均分子量 16000) を取得した。

【0026】

実施例1：感光性組成物の製造および評価

参考例1で合成した重合体100重量部をシクロヘキサン466重量部に溶

解し、4, 4-ジフルオロー-1, 3, 5, 7, 8-ペントメチル-4-ボラ-3a, 4a-ジアザ-s-インダセン1重量部およびNAI-105（みどり化学工業製）5重量部を添加し、感光性組成物を調製した。この感光性組成物を砂目立ておよび陽極酸化処理したアルミニウム板上にスピンドルコートにより塗布し、100℃で10分間プリベークを行い、膜厚約 $1\text{ }\mu\text{m}$ の感光層を得た。得られた感光層上に、ステップタブレットを密着し、アルゴンイオンレーザー（Spectraphysic Stabilite 2016）にて、 2.0 mJ/cm^2 秒の強度で照射を行い、120℃で10分間加熱後、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液とイソプロピルアルコールの混合液（混合比1:1）にて1分間現像を行った。その後、感光層の高分子膜が溶解した最高濃度のステップから、感光に必要な最低エネルギー量を求め、感度とした。この際の感光性組成物の感度は、488nmの波長に対して 0.52 mJ/cm^2 であり、514.5nmの波長に対して 1.22 mJ/cm^2 であった。

【0027】

実施例2：感光性組成物の製造および評価

参考例1で合成した重合体100重量部をシクロヘキサン466重量部に溶解し、2, 6-ジエチル-4, 4-ジフルオロー-1, 3, 5, 7, 8-ペントメチル-4-ボラ-3a, 4a-ジアザ-s-インダセン1重量部およびNAI-105（みどり化学工業製）5重量部を添加し、感光性組成物を調製した。この感光性組成物を砂目立ておよび陽極酸化処理したアルミニウム板上にスピンドルコートにより塗布し、100℃で10分間プリベークを行い、膜厚約 $1\text{ }\mu\text{m}$ の感光層を得た。得られた感光層上に、ステップタブレットを密着し、アルゴンイオンレーザー（Spectraphysic Stabilite 2016）にて、 2.0 mJ/cm^2 秒の強度で照射を行い、120℃で10分間加熱後、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液とイソプロピルアルコールの混合液（混合比1:1）にて1分間現像を行った。その後、感光層の高分子膜が溶解した最高濃度のステップから、感光に必要な最低エネルギー量を求め、感度とした。この際の感光性組成物の感度は、488nmの波長に対して 1.58 mJ/cm^2 であり、514.5nmの波長に対して 1.97 mJ/cm^2 であ

った。

【0028】

【発明の効果】

本発明により、電子回路形成材料、平版印刷材料等として有用な可視光に対し
高い感度を有する感光性組成物が提供される。

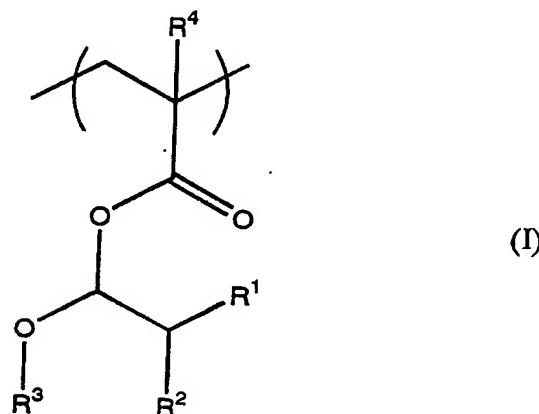
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、電子回路形成材料、平版印刷材料等として有用な、可視光に対し高い感度を有する感光性組成物を提供することにある。

【解決手段】 (a) 一般式 (I)

【化6】



(式中、R¹、R²およびR³は、同一または異なって、置換もしくは非置換のアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表すか、R¹とR²が、隣接する炭素原子と一緒にになってシクロアルキルを形成し、R⁴は低級アルキルを表す)で表される構造の繰り返し単位を有する重合体、(b) 可視光照射により酸を発生する化合物、および(c) 増感色素を含有する可視光感光性組成物。

【選択図】 なし

特願2002-238714

出願人履歴情報

識別番号 [000162607]

1. 変更年月日 1990年 8月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町1丁目6番1号
氏 名 協和油化株式会社